PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-149691

(43) Date of publication of application: 21.05.2003

(51)Int.CI.

1/167 GO2F CO8K CO8K 5/16 C08L101/00

(21)Application number: 2001-349271

(71)Applicant: RICOH CO LTD

(22)Date of filing:

14.11.2001

(72)Inventor: HARADA NARIYUKI

(54) DISPLAYING GEL FOR ELECTROPHORETIC DISPLAY, DISPLAYING MEDIUM, DISPLAY DEVICE, ANI **DISPLAYING BODY**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a displaying gel for electrophoretic display which realizes a display having a high contrast ratio, excellent visibility and reversibility by preventing the occurrence of color mixing and lowering of visibility due to agglomeration between two particles of different color tones, and to provide a display medium utilizing them, a display divide, and a displaying body.

SOLUTION: The displaying gel 4 for electrophoretic display consisting of at least a dispersion medium, white particles, color particles having different color tones from the white particles and a gelatinizer is filled in an internal space divided by a spacer 3 positioned at the mutual electrode surfaces of a supporting body 1 having a pair of counter electrodes 2, 2 and their periphery, or the periphery and the inside.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2003-149691 (P2003-149691A)

(43)公開日 平成15年5月21日(2003.5.21)

(51) Int.Cl.'		識別記号	FΙ	テーマコード(参考)
G 0 2 F	1/167		G 0 2 F 1/3	167 4 J O O 2
C08K	3/22		C08K 3/2	22
	5/16		5/:	16
C08L1	101/00		C 0 8 L 101/6	00

審査請求 未請求 請求項の数26 OL (全 15 頁)

(21) 出願番号	特顧2001-349271(P2001-349271)	(71)出願人	000006747 株式会社リコー
(22)出願日	平成13年11月14日(2001.11.14)	(72)発明者	東京都大田区中馬込1丁目3番6号 原田 成之
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内

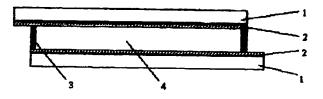
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気泳動表示用表示ゲル、表示媒体、表示装置及び表示体

(57)【要約】

【課題】 色調の異なる二粒子間の凝集による混色の発生とコントラスト比の低下を防止して、コントラスト比の高い、視認性に優れた、可逆的な表示が可能な電気泳動表示用表示ゲル、及びそれらを利用した表示媒体、表示装置及び表示体を提供する。

【解決手段】 一対の対向電極2.2を有する支持体1の相互の電極面とその周辺、又は周辺と内部に位置するスペーサー3により区画された内部空間に、少なくとも分散媒、白色粒子、該白色粒子と色調の異なる着色粒子、及びゲル化剤からなる電気泳動表示用表示ゲル4を充填する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも分散媒、白色粒子、該白色粒子と色調の異なる着色粒子、及びゲル化剤からなることを特徴とする電気泳動表示用表示ゲル。

【請求項2】 前記ゲル化剤が、アミノ酸誘導体化合物 からなることを特徴とする請求項1に記載の電気泳動表示用表示ゲル。

【請求項3】 前記白色粒子が、内部に空隙を有する白色粒子であることを特徴とする請求項1に記載の電気泳動表示用表示ゲル。

【請求項4】 前記白色粒子が、有機ポリマーからなる中空粒子であることを特徴とする請求項1に記載の電気 泳動表示用表示ゲル。

【請求項5】 前記着色粒子が、チタンブラックであることを特徴とする請求項1に記載の電気泳動表示用表示ゲル。

【請求項6】 前記白色粒子が、有機ポリマーからなる中空粒子であり、且つ前記着色粒子が、チタンブラックであることを特徴とする請求項1に記載の電気泳動表示用表示ゲル。

【請求項7】 前記分散媒の一部又は全てが、一種類以上の液晶化合物からなることを特徴とする請求項1に記載の電気泳動表示用表示ゲル。

【請求項8】 一対の対向電極を有する支持体の相互の電極面とその周辺、又は周辺と内部に位置するスペーサーにより区画された内部空間に、請求項1~7の何れかに記載の電気泳動表示用表示ゲルを充填させたことを特徴とする電気泳動表示媒体。

【請求項9】 全面電極を有する支持体の電極面、前記 支持体と対向した絶縁フィルムの表面、及びそれらの周 辺又は周辺と内部に位置するスペーサーにより区画され た内部空間に、請求項1から7の何れかに記載の電気泳 動表示用表示ゲルを充填させたことを特徴とする電気泳 動表示媒体。

【請求項10】 全面電極を有する支持体の電極面上に、請求項1から7の何れかに記載の電気泳動表示用表示ゲルからなる層を設けたことを特徴とする電気泳動表示媒体。

【請求項11】 前記電気泳動用表示ゲルからなる層上に、オーバーコート層を設けたことを特徴する請求項1 0に記載の電気泳動表示媒体。

【請求項12】 前記支持体の少なくとも一部分、前記 絶縁フィルムの少なくとも一部分、前記オーパーコート 層上の少なくとも一部分、及び/又は前記支持体の少な くとも一部分に、印刷層を設けたことを特徴とする請求 項8~11の何れかに記載の電気泳動表示媒体。

【請求項13】 前記印刷層上に、印刷保護層を設けたことを特徴とする請求項12に記載の電気泳動表示媒体。

【請求項14】 電気泳動により画像の形成と消去が可

能な表示部以外に、情報記録部を設けたことを特徴とする請求項8から13の何れかに記載の電気泳動表示媒 体。

【請求項15】 前記情報記録部が、磁気の作用により情報記録の書き込みと読み出しが可能な記録部であることを特徴とする請求項14に記載の電気泳動表示媒体。

【請求項16】 前記情報記録部が、集積回路メモリー 又は光メモリーであることを特徴とする請求項14に記 載の電気泳動表示媒体。

【請求項17】 前記情報記録部が、光の作用により情報記録の読み出しが可能な透明な記録部であることを特徴とする請求項14に記載の電気泳動表示媒体。

【請求項18】 前記情報記録部の情報が、表示媒体の 表裏を示す情報及び/又は表示媒体の位置を示す情報で あることを特徴とする請求項14~17の何れかに記載 の電気泳動表示媒体。

【請求項19】 請求項8から18の何れかに記載の表示媒体と、該表示媒体に視認可能な情報を表示させることができる書き込み装置とからなり、前記表示媒体と前記書き込み装置は少なくとも書き込み時には近接させられるように着脱が可能である表示装置であって、前記書き込み装置は画像信号に応じて前記表示媒体に電界を作用させることができ、かつ前記表示媒体との平面位置関係を相対的に変えうる機構を有する電極アレイを装備していることを特徴とする表示装置。

【請求項20】 請求項8から18の何れかに記載の表示媒体と、該表示媒体に視認可能な情報を表示させることができる書き込み装置とからなり、前記表示媒体と前記書き込み装置は少なくとも書き込み時には近接させられるように着脱が可能である表示装置であって、前記書き込み装置は画像信号に応じて前記表示媒体表面に電荷を付与させることができ、かつ前記表示媒体との平面位置関係を相対的に変えうる機構を有するイオン銃アレイを装備していることを特徴とする表示装置。

【請求項21】 請求項8から18の何れかに記載の表示媒体と、該表示媒体に視認可能な情報を表示させることができる書き込み装置とからなり、前記表示媒体と前記書き込み装置は少なくとも書き込み時には近接させられるように着脱が可能である表示装置であって、前記書き込み装置は複数の信号電極と走査電極を装備し、その交差部に画像信号に応じて表示媒体に電界を印加することのできるスイッチング素子を有し、それによって前記表示媒体に画像を表示するように構成されたことを特徴とする表示装置。

【請求項22】 前記画像信号に応じて前記表示媒体に電界を印加することのできるスイッチング素子が、薄膜トランジスタであることを特徴とする請求項21に記載の表示装置。

【請求項23】 請求項8から18の何れかの表示媒体 と薄膜トランジスタが一体となった可逆表示媒体。 【請求項24】 請求項8から18の何れかに記載の表示媒体が、その一部又は全てを占めることを特徴とする可逆表示体。

【請求項25】 可逆表示体が、可逆表示カード、可逆 表示シート、可逆表示ディスプレイ又は可逆表示型看板 であることを特徴とする請求項23又は24に配載の可 逆表示体。

【請求項26】 可逆表示カード、可逆表示シート、可逆表示ディスプレイ又は可逆表示型看板が、可撓性を有することを特徴とする請求項23~25の何れかに記載の可逆表示体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電界の作用により 可逆的な視認性に優れた表示を提供する電気泳動表示用 表示ゲル、表示媒体、表示装置及び表示体に関する。

[0002]

【従来の技術】表示媒体、特に可逆性の表示媒体として、電気泳動表示媒体が知られている。電気泳動表示媒体は、電界を印加・制御することにより所望の画像表示と消去が可能となる。この表示装置に形成される画像はメモリー性を有するため、画像表示を保持する電力を必要としない低消費電力装置として、また通常の印刷物に相当した広い画像視野角を有する点で注目されている。

【0003】従来の電気泳動表示媒体は、少なくとも一 方の電極板が透明な対向配置された一対の電極板とスペ 一サーにより形成された閉鎖空間に、染料を分散媒に溶 解した着色分散媒中に電気泳動性着色粒子を分散した分 散体からなる表示液を、封入して構成される。表示液 は、一般に、二酸化チタンや酸化亜鉛などの顔料粒子、 キシレン、パークロロエチレン及びイソパラフィンなど の分散媒、その分散媒に溶解する白色粒子と色差の大き い染料、及び界面活性剤などからなる。この白色粒子を 分散した表示液に対向電極を通じて電界を印加すると、 白色粒子はその電気泳動極性に応じて一方の電極に移動 して、顔料粒子の色調を与え、同時に反対電極に相当す る部分は着色分散媒の色調となる。電界の極性を反転す れば、表示面の色調も反転する。よって、電気泳動性表 示装置は、顔料粒子の色調と着色分散媒の色調の差によ り認識可能な表示を提供する(特開昭48-71990 号公報、特開昭48-71991号公報、特開昭48-71992号公報、特開昭59-165028号公報な ど)。

【0004】このような従来の電気泳動表示装置では、 着色分散媒に分散した顔料粒子は染料の吸着により染色 されて、粒子本来の色が失われ、大きい色差又は高いコ ントラスト比が得られないという欠点があった。この問 題を解決するために、「チタンカップリング剤を着色分 散媒に含有させるか又は顔料粒子に被覆する方法(特開 昭62-296127号公報)」、「高絶緑性低粘度の 無着色分散媒中にある色調を有する蛍光染料で染色した分散性樹脂からなる少なくとも1種の蛍光粒子と、該色調とは異なる色調を有する少なくとも1種の顔料とを分散した表示液を用いる方法(特開昭62-299824号公報)」、また「オルガノジシラザインを高絶縁性着色分散媒中に含有させるか又は顔料粒子に被覆する方法(特開昭63-8637号公報)」が提案されている。しかし、これらの方法では効果が不充分であり、視認性に優れた実用的な水準に到っていない。

【0005】上記の問題を解決する手段として、染料を 分散媒に溶解した着色分散媒を使用しない方法が提案さ れている。例えば、「高絶縁性無着色分散媒中に色調及 び電気泳動性が互いに異なる少なくとも2種類の電気泳 動性微粒子を分散した表示液を使用する方法(特開昭6 2-269124号公報)」が提案されている。この方 法では、電気泳動性が互いに異なる微粒子、すなわち正 と負に帯電する粒子を用いるため、色調の異なる粒子間 で電気的な引力により凝集し、互いの色調が混ざり、コ ントラスト比が高い、視認性に優れた表示を安定的に実 現することが困難になる。また、「高絶縁性無着色分散 媒中に電気泳動性は同一で、且つ色調及び電気泳動速度 が互いに異なる少なくとも2種の電気泳動性微粒子を分 散した表示液を使用する方法(特開昭63-50886 号公報)」が提案されている。この方法では同一の電気 泳動性を有する微粒子、すなわち同一方向に移動する粒 子を用い、それらの速度差を利用するため、場合によっ ては上記と同様に互いの色調が混ざり、視認性に優れた 表示を安定的に実現することが困難になる。

【0006】上記の色調の異なる粒子間の凝集を防止する手段として、「誘電体流体、選択された極性の表面電荷を有する第一色の複数の第一粒子、及び第一粒子とは反対の極性を有し、且つ第一粒子との凝集を妨げる立体的反発性を有する第二粒子からなる電気泳動分散物を用いる方法(特表平8-510790号公報)」が提案されている。この立体的反発効果を利用する方法においても、電気泳動特性の異なる微粒子間の電気的引力による凝集を完全に防ぐことは困難であり、良好なコントラスト比を実現するには至っていない。

【0007】また、「樹脂中に白色顔料を分散してなる 隠蔽用白色粒子、表示用着色粒子、及び溶媒からなる画像表示用インク組成物を用いる方法(特開平 10-14 9117号公報)」が提案されている。特に、この方法においては、1.5μm以上のメディアン径を有する隠蔽用白色粒子、その隠蔽用白色粒子に対して15~35体積%の0.4μm以上のメディアン径を有する白色粒子にがある。4μm以上のメディアン径を有する白色粒子のどちらか一方を移動させて画像の表示と消去を行うことを特徴としている。このような画像表示用インク組成物は、磁気を利用した電気泳動表示用組成物としているが、電界を利用した電気泳動表示用組成物として

用いた場合、隠蔽用白色粒子中に存在する白色顔料の帯電により、表示用着色粒子との凝集が発生し、視認性に優れた表示はされず、電気泳動表示媒体への利用には適していない。

【0008】さらに、上記の電気泳動性顔料粒子を着色分散媒中に分散した分散体からなる表示液をマイクロカプセル化し、対向電極間にそのマイクロカプセルを配備した電気泳動表示装置が提案された(特開平1-86116号公報(特許第2551783号))。この表示装置では泳動粒子の偏在化による不均一表示が防止され、表示品質が向上した。しかし、この方法においても、マイクロカプセル内の顔料粒子に染料が吸着し、前記と同様に視認性に優れた表示は得られない。

[0009]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、色調の異なる二粒子間の凝集による混色の発生とコントラスト比の低下を防止して、コントラスト比の高い、視認性に優れた、可逆的な表示が可能な電気泳動表示用表示ゲル、及びそれらを利用した表示媒体、表示装置及び表示体を提供することをその課題とする。

[0010]

【課題を解決するための手段】本発明によれば、以下に 示す電気泳動表示用表示ゲル、表示媒体、表示装置及び 可逆表示体が提供される。

- (1) 少なくとも分散媒、白色粒子、該白色粒子と色調の異なる着色粒子、及びゲル化剤からなることを特徴とする電気泳動表示用表示ゲル。
- (2) 前記ゲル化剤が、アミノ酸誘導体化合物からなることを特徴とする上記(1)の電気泳動表示ゲル。
- (3) 前記白色粒子が、内部に空隙を有する白色粒子 であることを特徴とする上記(1)の電気泳動表示用表 示ゲル。
- (4) 前記白色粒子が、有機ポリマーからなる中空粒子であることを特徴とする上記(1)の電気泳動表示用表示ゲル。
- (5) 前記着色粒子が、チタンブラックであることを 特徴とする上記(1)の電気泳動表示用表示ゲル。
- (6) 前記白色粒子が、有機ポリマーからなる中空粒子であり、且つ前記着色粒子が、チタンブラックであることを特徴とする上記(1)の電気泳動表示用表示ゲル。
- (7) 前記分散媒の一部又は全てが、一種類以上の液晶化合物からなることを特徴とする上記(1)請求項1の電気泳動表示用表示ゲル。
- (8) 一対の対向電極を有する支持体の相互の電極面とその周辺、又は周辺と内部に位置するスペーサーにより区画された内部空間に、上記(1)~(7)の何れかの電気泳動表示用表示ゲルを充填させたことを特徴とする電気泳動表示媒体。
- (9) 全面電極を有する支持体の電極面、該支持体と

対向した絶縁フィルムの表面、及びそれらの周辺又は周辺と内部に位置するスペーサーにより区画された内部空間に、請求項(1)~(7)の何れかの電気泳動表示用表示ゲルを充填させたことを特徴とする電気泳動表示媒体。

- (10) 全面電極を有する支持体の電極面上に、上記 (1)~(7)の何れかの電気泳動表示用表示ゲルから なる層を設けたことを特徴とする電気泳動表示媒体。
- (11) 前記電気泳動用表示ゲルからなる層上に、オーパーコート層を設けたことを特徴する上記(10)の電気泳動表示媒体。
- (12) 前記支持体の少なくとも一部分、該絶縁フィルムの少なくとも一部分、該オーパーコート層上の少なくとも一部分、及び/又は該支持体の少なくとも一部分に、印刷層を設けたことを特徴とする上記(8)~(1)の何れかの電気泳動表示媒体。
- (13) 前記印刷層上に、印刷保護層を設けたことを 特徴とする上記(12)の電気泳動表示媒体。
- (14) 電気泳動により画像の形成と消去が可能な表示部以外に、情報記録部を設けたことを特徴とする上記(8)~(13)の何れかの電気泳動表示媒体。
- (15) 前記情報記録部が、磁気の作用により情報記録の書き込みと読み出しが可能な記録部であることを特徴とする上記(14)の電気泳動表示媒体。
- (16) 前記情報記録部が、集積回路メモリー又は光 メモリーであることを特徴とする上記(14)の電気泳 動表示媒体。
- (17) 前記情報記録部が、光の作用により情報記録 の読み出しが可能な透明な記録部であることを特徴とす る上記(14)の電気泳動表示媒体。
- (18) 前記情報記録部の情報が、表示媒体の表裏を示す情報及び/又は表示媒体の位置を示す情報であることを特徴とする上記(14)~(17)の何れかの電気 泳動表示媒体。
- (19) 上記(8)~(18)の何れかの表示媒体と、該表示媒体に視認可能な情報を表示させることができる書き込み装置とからなり、前記表示媒体と前記書き込み装置は少なくとも書き込み時には近接させられるように着脱が可能である表示装置であって、前記書き込み装置は画像信号に応じて前記表示媒体に電界を作用させることができ、かつ前記表示媒体との平面位置関係を相対的に変えうる機構を有する電極アレイを装備していることを特徴とする表示装置。
- (20) 上記(8)~(18)の何れかの表示媒体と、該表示媒体に視認可能な情報を表示させることができる書き込み装置とからなり、前記表示媒体と前記書き込み装置は少なくとも書き込み時には近接させられるように着脱が可能である表示装置であって、前記書き込み装置は画像信号に応じて前記表示媒体表面に電荷を付与させることができ、かつ前記表示媒体との平面位置関係

を相対的に変えうる機構を有するイオン銃アレイを装備 していることを特徴とする表示装置。

(21) 上記(8)~(18)の何れかの表示媒体と、該表示媒体に視認可能な情報を表示させることができる書き込み装置とからなり、前記表示媒体と前記書き込み装置は少なくとも書き込み時には近接させられるように着脱が可能である表示装置であって、前記書き込み装置は複数の信号電極と走査電極を装備し、その交差部に画像信号に応じて表示媒体に電界を印加することのできるスイッチング素子を有し、それによって前記表示媒体に画像を表示するように構成されたことを特徴とする表示装置。

(22) 前記画像信号に応じて前記表示媒体に電界を 印加することのできるスイッチング素子が、薄膜トラン ジスタであることを特徴とする上記(21)の表示装 置

(23) 上記(8)~(18)の何れかの表示媒体と 薄膜トランジスタが一体となった可逆表示体。

(24) 上記(8)~(18)の何れかの表示媒体が、その一部又は全てを占めることを特徴とした可逆表示体。

(25) 可逆表示体が、可逆表示カード、可逆表示シート、可逆表示ディスプレイ又は可逆表示型看板であることを特徴とした上記(23)又は(24)の可逆表示体。

(26) 前記可逆表示カード、可逆表示シート、可逆 表示ディスプレイ又は可逆表示型看板が、可撓性を有す ることを特徴とした上記(23)~(25)の可逆表示 体。

[0011]

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明 する。

【0012】本発明の電気泳動表示用表示ゲルは、少な くとも分散媒、白色粒子、該白色粒子と色調の異なる着 色粒子、及びゲル化剤からなる。白色粒子と該白色粒子 と色調の異なる着色粒子は、ゲル化された分散媒中に分 散した状態で存在し、白色粒子は白色の色調を提供し、 着色粒子はある波長領域の光を吸収して有色の色調を提 供する。ゲル化剤は、白色粒子と着色粒子を分散した分 散媒をゲル化する。分散媒がゲル化剤でゲル化されるこ とによって、分散媒は連続及び/又は非連続の微小領域 にほぼ均等に分割され、バルクとしては流動性のない安 定なゲル状態となる。白色粒子及び着色粒子は、このよ うなバルクとしてゲル状態にある分散媒中で、電界の作 用により少なくともどちらか一方が電気泳動し、それら の色調を反映した表示を提供する。しかも、白色粒子と **着色粒子の電気泳動場である分散媒が微小領域にほぼ均** 等に分割されるため、色調の異なる二粒子間の凝集が低 減し、混色の発生しない、高コントラスト比の表示が可 能となる。

【0013】本発明の電気泳動表示用表示ゲルは、ゲル 化剤自身がコントラスト比の低下に作用しないように、 できるだけ少量で分散媒をゲル化するゲル化剤を用い る。また、ゲル化剤として、一般に水素結合、疎水結 合、イオン結合、静電気力、ファンデルワールス力又は 電荷移動相互作用などを利用した化合物または組成物が 知られているが、泳動粒子を移動させるために印加する 電界に影響されない、ステロイド誘導体化合物、アンチ リル誘導体化合物、アントラキノン誘導体化合物、アン トラセン誘導体化合物、アゾベンゼン誘導体化合物、ア ミノ酸誘導体化合物、又はピリジン誘導体/パルビツー ル酸誘導体、フェノキシフェニル誘導体/アミノ酸誘導 体などの二成分でゲル化する化合物などを用いる。特 に、ゲル化剤中の水素結合力によりゲル化能が発現され る化合物が好ましい。特に、アミノ酸誘導体化合物が好 ましい。さらには、水素結合性官能基を二つ以上有する アミノ酸誘導体化合物が好ましい。

【0014】本発明のゲル化剤の具体例として、4-[[(1ーナフチルアミノ)カルポニル]アミノ]安息 香酸2-オクチルドデシルエステル、N, N N トリステアリルトリメスアミド、4-ヘキサデカノイル -2-二トロフェニルのN-ペンジルオキシカルボニル ーL-アラニンエステル、N-ベンジルオキシカルボニ ルーLーバリルーLーバリンnーオクタデシルアミド、 N-ラウロイルーLーグルタミン酸-α, γ-ジブチル アミド、1、3:2、4ージペンジリデンーローソルビ トール、4、4 ーピス (n-オクチルウレイド) ジフ ェニルメタン、 $N \varepsilon$ ーラウロイルー $N \alpha$ ーステアリルア **ミノカルボニルーLーリシンエチルエステル、Νεーラ** ウロイルーΝαーブチルアミノカルボニルーLーリシン エチルエステル、N ε ーラウロイルーN α ーシクロヘキ サンアミノカルボニルーLーリシンエチルエステル、N ε-ラウロイルーΝα-ペンジルアミノカルボニルーL ーリシンエチルエステル、トランスー(1R, 2R)~ ビス(オクタデシルウレイド)シクロヘキサン、トラン スー(1R、2R)ービス(ドデカノイルアミノ)シク ロヘキサン、N-n-オクチル-D-グルコンアミドー 6-ペンゾエート、シクロ [(R)-フェニルアラニル - (R) -ロイシル]、シクロ[グリシルー(R) - r ーエチルグルタミル]、シクロ [(R)ーパリルー (R) -ロイシル]、シクロ[(R) -パリルー(R) - r-エチルグルタミル]、シクロ[(R)-パリルー (R) -3, 7-ジメチルオクチルグルタミル]、シク ロ[(R)-パリルー(R)-γ-2-エチルヘキシル グルタミル]、シクロ [(R) -ロイシルー(R) - r -エチルグルタミル]、シクロ $[(R)-\beta-3,7-$ ジメチルオクチルアスパラギニルー(R)ーフェニルア ラニル]、シクロ [(R) - β - ブチルアスパラギニル ー(R)-フェニルアラニル]、 t -ブトキシカルポニ ルーレーチロシル(3-メトキシカルボニル末端フレケ ット型デンドロン)ーLーアラニン、5ーヘキサデシルー2, 4,6ートリアミノピリミジン/5,5ージドデシルバルビツール酸、又はシクロテトラペプチド類などが挙げられる。

【0015】本発明の電気泳動表示用表示ゲルは、白色粒子が内部に空隙を有する白色粒子であることが好ましい。内部に空隙を有する白色粒子は、粒子内部に充填されていない空間を有するものであり、その空間は隔壁によって形成された一つ又は多数の球状又は楕円状の空間、あるいは一つ又は多数の、分岐した又は分岐していない筒状の空間であって、使用する分散媒との組み合わせの関係において、分散媒中に存在する粒子の空隙内に分散媒が浸透せず、空隙に空気が保持されている粒子をある。このような内部に空隙を有する白色粒子は、白色粒子を構成する材料(約1.4~1.6)の屈折率と空隙内の空気の屈折率(=約1.0)との差により、光が効率よく反射され、白色の色調が提供される。

【0016】本発明の電気泳動表示用表示ゲルは、その白色粒子が約0.2~6μm、好ましくは0.3~3.0μmの体積中位径を有することが好ましい。0.2~6μmの体積中位径を有する白色粒子は、光の反射効率の点で好ましく、コントラスト比の高い表示を提供する一因となる。特に、白色粒子として、0.2~6μmの体積中位径と内部に空隙を有する粒子を用いる場合、より白色反射率の高い表示を得る上で好ましい条件である。

【〇〇17】本発明で用いる白色粒子としては、有機材料、無機材料、及び有機/無機複合材料によって構成され、具体的には有機ポリマーからなる中空粒子、有機ポリマーからなる多孔質粒子、無機物質からなる中空粒子、無機物質からなる多孔質粒子、及びそれらの空隙を有する白色粒子の表面を樹脂などで被覆された粒子等を挙げることができる。特に、光の反射効率の中で、有機ポリマーからなる中空粒子が好ましい。

【〇〇18】有機ポリマーからなる中空粒子及び、有機ポリマーからなる多孔質粒子は、従来公知の方法で製造することが可能であり、微粒子ポリマーの新展開(東レリサーチセンター)、微孔性ポリマーとその応用展開

(東レリサーチセンター) や高分子機粒子の最新技術と 用途展開 (シーエムシー) などをはじめとする各種文献 に掲載されている各種方法によって作製することが可能 である。例えば、乳化重合を利用した方法、シード乳化 重合法、ソープフリー重合法、分散重合法、懸濁重合法 +発泡を利用した方法、シード重合法+発泡を利用した 方法、シード重合+重合収縮を利用した方法、W/O/ Wエマルジョンの懸濁重合による方法、スプレードライ の液滴の表面乾燥を利用した方法、ポリマーエマルジョンを電解質固体粒子の添加により凝集させるシード凝集 法などがあげられるが、これらの方法によって作製され たものに限定されるものではない。

【0019】有機ポリマーからなる中空粒子、及び有機 ポリマーからなる多孔質粒子を構成する材料としては、 使用する透明な分散媒に応じてその分散媒に溶解しない 材料を適宜選択して使用することができる。例えば、ス チレン系(コ)ポリマー、スチレンーアクリル系(コ) ポリマー、スチレンーイソプレン系(コ)ポリマー、ジ ビニルベンゼン系(コ)ポリマー、メチルメタクリレー ト系 (コ) ポリマー、メタクリレート系 (コ) ポリマ 一、エチルメタクリレート系(コ)ポリマー、エチルア クリレート系(コ)ポリマー、n-ブチルアクリレート 系 (コ) ポリマー、アクリル酸系(コ)ポリマー、アク リロニトリル系(コ)ポリマー、アクリルゴムーメタク リレート系(コ)ポリマー、エチレン系(コ)ポリマ -、エチレン-アクリル酸系(コ)ポリマー、ナイロン 系(コ)ポリマー、シリコーン系(コ)ポリマー、ウレ タン系(コ)ポリマー、メラミン系(コ)ポリマー、ベ ンゾグアナミン系(コ)ポリマー、フェノール系(コ) ポリマー、フッソ(テトラクロロエチレン)系(コ)ポ リマー、塩化ビニリデン系(コ)ポリマー、4級ピリジ ニウム塩系(コ)ポリマー、合成ゴム(コ)ポリマー、 セルロース、酢酸セルロース、キトサン、アルギン酸力 ルシウム等のポリマー材料、及びこれらのポリマー材料 に対して架橋をして耐溶剤性機能を向上させたポリマー 材料などが挙げられるが、これらのポリマー材料に限定 されるものではない。より具体的には、ローム・アンド ・ハース社のローペイク、JSR製中空粒子、松本油脂 の熱膨張マイクロカプセル、大日本インキのGrnng ollなどが挙げられるが、これらのものに限定される ものではない。

【0020】本発明では、無機材料からなる中空粒子、 及び無機物質からなる多孔質粒子としては、従来公知の 方法で作製される各種の無機材料からなる中空粒子及 び、無機物質からなる多孔質粒子を用いることができ る。これらの製法の一例としては、粉床法、トポケミカ ル法、メカノケミカル反応等の付着を利用した方法、表 面沈積法、含浸法、界面反応法等の沈殿反応を利用する 方法、界面ゲル化反応法、及び焼成発泡法等が挙げられ る。これらの具体例として、界面反応法(新しい材料設 計法への挑戦/1998年5月29日:セミナー資料) を用いる事によって作製されたシリカ、ケイ酸マグネシ ウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ストロンチウム、ケイ 酸パリウム、炭酸コパルト、酸化コパルト、コパルト、 酸化鉄、コバルトー鉄炭酸塩、塩基性炭酸銅、金属銅、 炭酸ニッケル等の無機球形中空粒子及び無機球形多孔質 粒子、及び界面ゲル化反応法(色材,70(2)84-91、1997)によって作製された酸化アルミニウ ム、二酸化チタン等の無機球形中空粒子及び無機球形多 **孔質粒子、さらに焼成発泡法による発泡性シリカなどが** 挙げられる。

【0021】本発明では、前記の有機ポリマーからなる

中空粒子、及び有機ポリマーからなる多れ質粒子の表面に対して、各種の無機顔料の微粒子を付着させた複合粒子も使用可能であり、例えば、有機ポリマーからなる中空粒子と二酸化チタンとのオーダードミクスチャーによる複合粒子が挙げられる。

【0022】これらの無機材料からなる中空粒子、及び無機物質からなる多孔質粒子は、各種の有機ポリマー材料をその表面に被覆して使用することも可能である。その方法としては、コートマイザー法が好ましい。

【0023】本発明で用いる白色粒子と色調の異なる着 色粒子として、無機着色粒子及び有機着色粒子を用いる ことができる。無機着色粒子としては、カドミウムイエ ロー、カドミウムリポトンイエロー、黄色酸化鉄、チタ ンイエロー、チタンパリウムイエロー、カドミウムオレ ンジ、カドミウムリポトンオレンジ、モリブデートオレ ンジ、ペンガラ、鉛丹、銀朱、カドミウムレッド、カド ミウムリポトンレッド、アンバー、褐色酸化鉄、亜鉛鉄 クロムブラウン、クロムグリーン、酸化クロム、ビリジ アン、コバルトグリーン、コバルトクロムグリーン、チ タンコバルトグリーン、紺青、コバルトブルー、群青、 セルリアンブルー、コバルトアルミニウムクロムブル ー、コパルトパイオレット、ミネラルパイオレット、カ 一ポンブラック、鉄黒、マンガンフェライトブラック、 コバルトフェライトブラック、銅クロムブラック、銅ク ロムマンガンブラック、チタンブラック、アルミニウム 粉、銅粉、鉛粉、鈴粉、亜鉛粉等が挙げられる。有機着 色粒子としては、ファストイエロー、ジスアゾイエロ 一、縮合アゾイエロー、アントラピリミジンイエロー、 イソインドリンイエロー、銅アゾメチンイエロー、キノ フタロインイエロー、ペンズイミダゾロンイエロー、ニ ッケルジオキシムイエロー、モノアゾイエローレーキ、 ジニトロアニリンオレンジ、ピラゾロンオレンジ、ペリ ノンオレンジ、ナフトールレッド、トルイジンレッド、 パーマネントカーミン、ブリリアントファストスカーレ ット、ピラゾロンレッド、ローダミン6Gレーキ、パー マネントレッド、リソールレッド、ボンレーキレッド、 レーキレッド、ブリリアントカーミン、ボルドー10 B、ナフトールレッド、キナクリドンマゼンタ、縮合ア ゾレッド、ナフトールカーミン、ペリレンスカーレッ ド、縮合アゾスカーレッド、ベンズイミダゾロンカーミ ン、アントラキノニルレッド、ペリレンレッド、ペリレ ンマルーン、キナクリドンマルーン、キナクリドンスカ ーレッド、キナクリドンレッド、ジケトピロロピロール レッド、ペンズイミダゾロンブラウン、フタロシアニン グリーン、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブ ルー、ファストスカイブルー、アルカリブルートーナ -、インダントロンブルー、ローダミンBレーキ、メチ ルバイオレットレーキ、ジオキサジンバイオレット、ナ フトールパイオレットが挙げられる。優れた視認性と、 白色粒子との電気泳動的な相互作用の点で、チタンブラ

ック (黒色低次酸化チタン/一般式 T in O2n-1) が好ましい (請求項5)。

【0024】本発明では、これらの着色粒子は、各種表面改質した形態でも用いることが可能である。この場合の表面改質の方法としては、ポリマーをはじめとする各種化合物を粒子表面にコーティングする方法、チタネート系・シラン系などの各種カップリング利によるカップリング処理する方法、グラフト重合処理する方法などが挙げられる。また、これらの着色粒子は、メカノケミカル的な処理した形態でも用いることが可能であり、異種又は同種の粒子同士、あるいはポリマー粒子又は中空ポリマー粒子と複合された複合粒子として用いることも可能である。

【0025】本発明で用いる分散媒としては、ベンゼ ン、トルエン、キシレン、フェニルキシリルエタン、ジ イソプロピルナフタレン、ナフテン系炭化水素などの芳 香族炭化水素類、ヘキサン、ドデシルベンゼン、シクロ ヘキサン、ケロシン、パラフィン系炭化水素などの脂肪 族炭化水素類、クロロホルム、トリクロロエチレン、テ トラクロロエチレン、トリフルオロエチレン、テトラフ ルオロエチレン、ジクロロメタン、臭化エチルなどのハ ロゲン化炭化水素類、リン酸トリクレジル、リン酸トリ オクチル、リン酸オクチルジフェニル、リン酸トリシク ロヘキシルなどのリン酸エステル類、フタル酸ジブチ ル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジラウリル、フタル 酸ジシクロヘキシルなどのフタル酸エステル類、オレイ ン酸ブチル、ジェチレングリコールジベンゾエート、セ バシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、アジピン酸 ジオクチル、トリメリット酸トリオクチル、クエン酸ア セチルトリエチル、マレイン酸オクチル、マレイン酸ジ ブチル、酢酸エチルなどのカルボン酸エステル類、イソ プロピルビフェニル、イソアミルビフェニル、塩素化パ ラフィン、ジイソプロピルナフタレン、1、1ージトリ ルエタン、1、2ージトリルエタン、2、4ージターシ ャリアミノフェノール、N、Nージブチルー2ーブトキ シー5ーtーオクチルアニリンなどが挙げられるが、こ れらに限定されない。また、これらの分散媒はそれぞれ 単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。 また、分散媒として一種類以上の液晶化合物を使用する ことも可能である。液晶化合物は、電気泳動時の印加電 圧に応答して配列が変化するため、泳動粒子を効果的に 移動させることができる。液晶化合物として、正の誘電 率異方性を有するネマチック液晶化合物又はスメクチッ ク液晶化合物をホモジニアス配向で用いる場合、電気泳 動時の電圧印加によりホメオトロピック配向する。この 時、泳動粒子は液晶分子の長軸方向と平行方向に移動を 開始し、電圧印加前のホモジニアス配向より分子衝突の 少ない状態で移動するができ、結果的に粒子の電気泳動 応答性が向上する。また、泳動電圧を除去すると、液晶 分子は元のホモジニアス配向に戻り、泳動を完了した粒 子は液晶分子の長軸方向と垂直な方向に液晶分子と相互 作用することとなり、その結果として泳動粒子のメモリ 一が向上する。

【0026】ネマチック液晶及びスメクチック液晶として、ビフェニル系、フェニルシクロヘキサン系、フェニルピリミジン系、又はシクロヘキシルヘキサン系などの化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0027】また、本発明の電気泳動表示用表示ゲルにおいて、その無色の分散媒、内部に空隙を有する白色粒子、該白色粒子と色調の異なる着色粒子以外にも電気泳動粒子の表面電荷量を制御したり、分散性を高める目的で種々の補助成分を適宜選択して使用することも可能である。これらの補助成分としては界面活性剤、保護コロイド剤等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0028】この場合の界面活性剤としては、分散剤に対して溶解又は、分散状態に混ざり合うことのできるノニオン(非イオン)系界面活性剤及び、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性系界面活性剤のイオン系界面活性剤を単独で又は2種以上混合して用いることができる。これらの界面活性剤の具体例としては以下のものが挙げられるが、本発明において用いる界面活性剤はこれらに限定されるものではない。

【0029】ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキ シエチレンノニルフェノールエーテル、ポリオキシエチ レンジノニルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン オクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンスチ レン化フェノール、ポリオキシポリオキシエチレンビス フェノールA、ポリオキシエチレンノニルフェニルエー テル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、 及びノニルフェノールエトキシレート等のポリオキシア ルキレンアルキルフェノールエーテル類、ポリオキシエ チレンひまし油、ポリオキシアルキレンブロックポリマ ー、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエ チレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイル エーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、及 びポリオキシプロピレンエーテル等のポリオキシアルキ レンエーテル類、モノオールタイプのポリオキシアルキ レングリコール、ジオールタイプのポリオキシアルキレ ングリコール、トリオールタイプのポリオキシアルキレ ングリコール、モノオール系ブロックタイプのポリアル キレングリコール、ジオール系ブロックタイプのポリア ルキレングリコール、及びランダムタイプのポリアルキ レングリコール等のグリコール類、オクチルフェノール エトキシレート、オレイルアルコールエトキシレート、 及びラウリルアルコールエトキシレート等の第1級直鎖 アルコールエトキシレートと第2級直鎖アルコールエト キシレート、及び多核フェノールエトキシレート等のア ルキルアルコールエーテル類、ポリオキシエチレンロジ ンエステル、ポリオキシエチレンラウリルエステル、ポ

リオキシエチレンオレイルエステル、及びポリオキシエ チレンステアリルエステル等のポリオキシアルキレンア ルキルエステル類、ソルビタンモノラウレイト、ソルビ タンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、 ソルビタンジラウレイト、ソルビタンジパルミテート、 ソルビタンジステアレート、ソルビタンセスキラウレイ ト、ソルビタンセスキパルミテート、及びソルビタンセ スキステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポ リオキシェチレンソルビタンモノラウレイト、ポリオキ シエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエ チレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレ ンソルビタンジラウレイト、ポリオキシェチレンソルビ タンジパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンジ ステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンセスキラ ウレイト、ポリオキシエチレンソルビタンセスキパルミ テート、及びポリオキシエチレンソルビタンセスキステ アレート等のポリオキシエチレンソルビタンエステル 類、飽和脂肪酸メチルエステル、不飽和脂肪酸メチルエ ステル、飽和脂肪酸ブチルエステル、不飽和脂肪酸ブチ ルエステル、飽和脂肪酸ステアリルエステル、不飽和脂 肪酸ステアリルエステル、飽和脂肪酸オクチルエステ ル、不飽和脂肪酸オクチルエステル、ステアリン酸ポリ エチレングリコールエステル、オレイン酸ポリエチレン グリコールエステル、及びロジンポリエチレングリコー ルエステル等の脂肪酸エステル類、ステアリン酸、オレ イン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸等の 脂肪酸類、及びこれら脂肪酸のアミド化合物類、ポリオ キシェチレンラウリルアミン、ポリオキシェチレンアル キルアミン、及びポリオキシエチレンアルキルアミンエ ーテル等のポリオキシエチレンアルキルアミン類、ラウ リル酸モノエタノールアミド、椰子脂肪酸ジエタノール アミド等の高級脂肪酸モノエタノールアミド類、高級脂 肪酸ジエタノールアミド類、ポリオキシエチレンステア リン酸アミド、ヤシジエタノールアミド(1-2型/1 - 1型)、及びアルキルアルキロールアミド等のアミド 化合物類とアルカノールアミド類、一般式R-(CH) CH2 O) m H (CH2 CH2 O) n HER-NH-C 3 H6 -NH2 [R=オレイル・オクチル・ドデシル・ テトラデシル・ヘキサデシル・オクタデシル・ヤシ・牛 脂・大豆等〕で表されるアルカノールアミン類、一般式 R-NH2 [R=オレイル・オクチル・ドデシル・テト ラデシル・ヘキサデシル・オクタデシル・ヤシ・牛脂・ 大豆等〕で表される1級アミン類、一般式R1R2-N H [R1·R2=R=オレイル・オクチル・ドデシル・ テトラデシル・ヘキサデシル・オクタデシル・ヤシ・牛 脂・大豆等〕で表される2級アミン類、一般式R1R2 R3N [R1・R2・R3=オレイル・オクチル・ドデ シル・テトラデシル・ヘキサデシル・オクラデシル・ヤ シ・牛脂・大豆等】で表される3級アミン類、各種合成 系及び各種天然系高級アルコール類、及びアクリル酸系 化合物、ポリカルボン酸系化合物、ヒドロキシ脂肪酸オリゴマー、及びヒドロキシ脂肪酸オリゴマー変成物等の 高分子類とオリゴマー類などが挙げられる。

【0030】アニオン系界面活性剤としては、ポリカル ポン酸型高分子活性剤、ポリカルボン酸型陰イオン活性 剤、特殊脂肪酸石鹸、及びロジン石鹸等のカルボン酸塩 類、ヒマシ油硫酸エステル塩、ラウリルアルコールの硫 酸エステルNa塩、ラウリルアルコールの硫酸エステル アミン塩、天然アルコール硫酸エステルNa塩、及び高 級アルコール硫酸エステルNa塩等のアルコール系硫酸 エステル塩類、ラウリルアルコールエーテルの硫酸エス テルアミン塩、ラウリルアルコールエーテルの硫酸エス テルNa塩、合成高級アルコールエーテルの硫酸エステ ルアミン塩、合成高級アルコールエーテルの硫酸エステ ルNa塩、アルキルポリエーテル硫酸エステルアミン 塩、アルキルポリエーテル硫酸エステルNa塩、天然ア ルコールEO(エチレンオキシド)付加体系硫酸エステ ルアミン塩、天然アルコールEO(エチレンオキシド) 付加体系硫酸エステルNa塩、合成アルコールEO(エ チレンオキシド) 付加体系硫酸エステルアミン塩、合成 アルコールEO(エチレンオキシド)付加体系硫酸エス テルNa塩、アルキルフェノールEO(エチレンオキシ ド) 付加体系硫酸エステルアミン塩、アルキルフェノー ルEO(エチレンオキシド)付加体系硫酸エステルNa 塩、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エ ステルアミン塩、ポリオキシエチレンノニルフェニルエ ーテル硫酸エステルNa塩、ポリオキシエチレン多環フ ェニルエーテル硫酸エステルアミン塩、及びポリオキシ エチレン多環フェニルエーテル硫酸エステルNa塩等の **硫酸エステル塩類、各種アルキルアリルスルホン酸アミ** ン塩、各種アルキルアリルスルホン酸Na塩、ナフタレ ンスルホン酸アミン塩、ナフタレンスルホン酸Na塩、 各種アルキルベンゼンスルホン酸アミン塩、各種アルキ ルベンゼンスルホン酸Na塩、ナフタレンスルホン酸縮 合物、及びナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物等の スルホン酸塩類、ポリオキシエチレンノニルフェニルエ ーテルスルホン酸アミン塩、ポリオキシエチレンノニル フェニルエーテルスルホン酸Na塩、ポリオキシエチレ ン特殊アリルエーテルスルホン酸アミン塩、ポリオキシ エチレン特殊アリルエーテルスルホン酸Na塩、ポリオ キシエチレントリデシルフェニルエーテルスルホン酸ア ミン塩、ポリオキシエチレントリデシルフェニルエーテ ルスルホン酸Na塩、ポリオキシエチレンアルキルエー テルスルホン酸アミン塩、及びポリオキシエチレンアル キルエーテルスルホン酸Na塩等のポリオキシアルキレ ン系スルホン酸塩類、ジアルキルスルホサクシネートア ミン塩、ジアルキルスルホサクシネートNa塩、多環フ ェニルポリエトキシスルホサクシネートアミン塩、多環 フェニルポリエトキシスルホサクシネートNa塩、ポリ オキシエチレンアルキルエーテルスルホ琥珀酸モノエス テルアミン塩、及びポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホ琥珀酸モノエステルNa塩等のスルホ琥珀酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル、アルコキシアルキルリン酸エステル、高級アルコールリン酸塩、アルキルフェノール型リン酸エステル、芳香族リン酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステル、及びポリオキシアルキレンアルキルアリルエーテルリン酸エステル等のリン酸エステル類とリン酸塩類などが挙げられる。

【0031】カチオン系界面活性剤としては、一般式R -N (CH3)3 X [R=ステアリル・セチル・ラウリル ・オレイル・ドデシル・ヤシ・大豆・牛脂等/X=ハロ ゲン・アミン等〕で表されるアルキルトリメチルアミン 系4級アンモニウム塩類、テトラメチルアミン系塩やテ トラブチルアミン塩等の4級アンモニウム塩類、一般式 (RNH3) (CH3 COO) [R=ステアリル・セチ ル・ラウリル・オレイル・ドデシル・ヤシ・大豆・牛脂 等〕で表される酢酸塩類、ラウリルジメチルペンジルア ンモニウム塩(ハロゲン・アミン塩等)、ステアリルジ メチルベンジルアンモニウム塩(ハロゲン・アミン塩 等)、及びドデシルジメチルベンジルアンモニウム塩 (ハロゲン・アミン塩等)等のペンジルアミン系4級ア ンモニウム塩類、及び一般式R (CH3) N (C2 H4 O) m H (C2 H4 O) n ・X [R=ステアリル・セチ ル・ラウリル・オレイル・ドデシル・ヤシ・大豆・牛脂 等/X=ハロゲン・アミン等〕で表されるポリオキシア

【 O O 3 2 】両性系界面活性剤としては、各種ベタイン型界面活性剤、各種イミダゾリン系界面活性剤、βーアラニン型界面活性剤、及びポリオクチルポリアミノエチルグリシン塩酸塩等が挙げられる。

ルキレン系4級アンモニウム塩類などが挙げられる。

【0033】また、保護コロイド剤としては、分散媒に対して溶解又は、分散状態で混ざり合うことの出来る各種保護コロイド剤を用いることができる。

【 O O 3 4 】本発明の電気泳動表示装置として、前記の電気泳動表示用表示ゲル及び表示粒子を用いた以下の形態の装置が挙げられる。

- (1)図1に示すごとく、一対の対向電極2.2を有する支持体1の相互の電極面とその周辺、又は周辺と内部に位置するスペーサー3により区画された内部空間に、本発明の電気泳動表示用表示ゲル4が充填された装置。
- (2) 図2に示すごとく、全面電極2を有する支持体1の電極面、該支持体1と対向した絶縁フィルム5の表面、及びそれらの周辺又は周辺と内部に位置するスペーサー3により区画された内部空間に、本発明の電気泳動表示用表示ゲル4が充填された装置。
- (3) 図3に示すごとく、共通電極2を有する支持体1 の電極面上に、本発明の電気泳動用表示用表示ゲル4を パインダー材料と共に塗布した装置。
- (4) 図4に示すごとく、上記(3)の装置において、

電気泳動用表示用表示ゲル4からなる塗布層上に、保護 層(オーパーコート層)6を設けた装置。

- (5) 前記絶縁フィルム5の少なくとも一部分、オーバーコート6上の少なくとも一部分、及び/又は支持体の少なくとも一部分に、印刷層7を設けたことを特徴とする装置。
- (6)図4に示すごとく、前記印刷層7上に、印刷保護 層8を設けたことを特徴とする装置。
- (7) 図5a、図5bに示すごとく、前記表示装置において、電気泳動により画像の形成と消去が可能な表示部以外に、情報記録部14を設けた装置。
- (8) 前記情報記録部14が、磁気の作用により情報記録の書き込みと読み出しが可能な記録部である装置。
- (9) 前記情報記録部14が、集積回路メモリー又は光 メモリーである装置。
- (10) 前記情報記録部14が、光の作用により情報記録の読み出しが可能な透明な記録部である装置。
- (11)前記情報記録部14の情報が、表示媒体の表裏を示す情報及び/又は表示媒体の位置を示す情報である装置。

【0035】本発明の前記(4)の電気泳動表示装置に 用いるオーパーコート層6は、表示装置に外力が加わった場合に支持体1及び/又は電気泳動表示用表示ゲル4 の表面を保護し、電気泳動性表示以外の、視認性又は非 視認性の印刷層や情報記録層を設ける場合、印刷層や情報記録層の設層を容易にする。

【0036】本発明の前記(5)の電気泳動表示装置に用いる印刷層7は表示媒体の使用目的に応じて、オーパーコート6上の少なくとも一部分に公知のオフセット印刷、グラビア印刷及びスクリーン印刷により形成する。

【0037】本発明の前記(6)の電気泳動表示装置に 用いる印刷保護層8は印刷層7と同様に公知の方法によ り形成する。また、印刷保護層8は、オーバーコート層 6上に設けることも可能である。

【0038】本発明の前記(7)の電気泳動表示装置に用いる磁気の作用により情報記録の書き込みと読み出しが可能な記録部、集積回路メモリー、又は光メモリー情報記録部は、従来の記録技術を用いて作製することができる。

【0039】本発明の前記(10)の電気泳動表示装置に用いる光の作用により情報記録の読み出しが可能な透明な記録部は、該の記録部と異なり書き込みが不可能な読み取り専用の記録部であり、近赤外蛍光体や紫外蛍光体から形成する。また、この記録部は、電気泳動性の書き込み・消去時の電界に影響されないため、電気泳動により表示された画像の表示内容とその透明な記録部の情報とを組み合わせて、可逆非可逆情報記録媒体として利用することができる。

【 O O 4 O 】本発明の他の好ましい表示装置は、前記の 表示媒体と、該表示媒体に視認可能な情報を表示させる ことができる書き込み装置とからなり、前記表示媒体と前記書き込み装置は少なくとも書き込み時には近接させられるように着脱が可能である表示装置であって、前記書き込み装置は画像信号に応じて前記表示媒体に電界を作用させることができ、かつ前記表示媒体との平面位置関係を相対的に変えうる機構を有する電極アレイを装備している表示装置である。

【0041】このような表示装置においては、表示媒体の共通電極をアース電位とし、表示層の表面に電極アレイを密着させて、表示媒体との平面的位置関係を相対的に変えながら、画像信号に応じた電位を表示媒体の所定部に与えることができ、可視性表示が可能となる。

【〇〇42】本発明のさらに他の好ましい装置は、前記の表示媒体と、当該表示媒体に視認可能な情報を表示させることができる書き込み装置とからなり、前記表示媒体と前記書き込み装置は少なくとも書き込み時には近接させられるように着脱が可能である表示装置であって、前記書き込み装置は画像信号に応じて前記表示媒体表面に電荷を付与させることができ、かつ前記表示媒体との平面位置関係を相対的に変えうる機構を有するイオン銃アレイを装備している表示装置である。

【0043】このような表示装置においては、表示媒体の共通電極をアース電位とし、表示層の表面にイオン銃アレイを近接させて、表示媒体との平面的位置関係を相対的に変えながら、画像信号に応じた電位を表示媒体の所定部に与えることができ、可視性表示が可能となる。イオン銃により表示媒体の表面に与えられた電荷は表示媒体を構成する材料の時定数で放電するため、それが粒子の移動時間(応答時間)より長い場合にはイオン銃の作用時間を応答時間より短くすることが可能となり、その結果、書き込み速度が速くなる。

【0044】本発明のさらに他の好ましい装置は、前記の表示媒体と、当該表示媒体に視認可能な情報を表示させることができる書き込み装置とからなり、前記表示媒体と前記書き込み装置は少なくとも書き込み時には近接させられるように着脱が可能である表示装置であって、前記書き込み装置は複数の信号電極と走査電極を装備し、その交差部に画像信号に応じて表示媒体に電界を印加することのできるスイッチング素子を有し、それによって前記表示媒体に画像を表示するように構成された表示装置である。

【0045】このような構成では、2次元配列された電 界印加手段がスイッチング素子を有するため、その作用 により選択時にある部位に与えられた電荷は非選択時に は表示媒体を構成する材料の時定数で放電するため、そ れが粒子の移動時間(応答時間)より長い場合には選択 時間を応答時間より短くすることが可能となり、その結 果、書き込み速度を速くなる。

【0046】本発明のさらに他の好ましい装置は、前記の画像信号に応じて表示媒体に電界を印加することので

きるスイッチング素子が、薄膜トランジスタである表示 装置である。

【0047】スイッチング素子としては、大面積の薄膜デバイスの作製が容易な薄膜トランジスタが好ましい。 薄膜トランジスタは3端子素子であるためスイッチング性能が高く、中間調を伴うような場合にも鮮明な表示を得ることができる。なお、より書き込み速度を速くするために、蓄積コンデンサを等価回路的に表示媒体と並列になるように設けることも可能である。

【0048】本発明の上記の表示媒体は、薄膜トランジスタと表示媒体を一体化した表示体として各種の形態で用いることができる。

【0049】また、本発明の上記の表示媒体は、その表示媒体が一部分又は全てを占める表示体として各種の形態で用いることができる。

【0050】それらの一例を挙げると、本発明の電気泳 動表示媒体が名刺やクレジットカードのような小型のカ ードの一部、又は全ての部分を構成することで、情報を 書き換えることが可能なカードが作製され、各種ポイン トカードや会員カードとして使用できる。この様な携帯 性に優れる小型のカードのサイズを大きくすることで、 一般のオフィス等で使用されるディスプレイや記録紙 (複写機、プリンター等の出力紙)の代用表示体とし て、可逆表示シートを作製することもできる。この様な 可逆表示シートは、繰り返し使用することができるの で、省資源、省エネルギ―の観点からも優れた表示媒体 である。また、家電製品をはじめとする各種物品に本発 明の表示媒体を組み込むことにより、従来の液晶モニタ 一の代わりに情報を提供することが可能となる。この場 合には、視野角が広くコントラストも高く優れた表示を 実現することができる。さらに、本発明の電気泳動表示 媒体を各種の広告や看板などの用途で用いることも可能 である。この場合にも全面を電気泳動表示媒体で構成す ることもできるが、ポスターなどの一部分に組み込むこ とで効果的な表示を実現することも可能である。

【0051】また、本発明の電気泳動表示媒体は、基板をはじめとする構成により媒体に可撓性を付与させるが可能であることから、前記のカード、シート、ディスプレイ、看板、広告をはじめとする各種用途において形状による制約を受けることがなく、非常に幅広い用途に対応することができる。

【0052】次に、本発明の表示装置の1つの実施態様を図1により説明する。図1において、支持体1はガラス板かプラスチックフィルムからなる。支持体1の厚さは約10 μ m~1mm、好ましくは25~200 μ mである。表示側の支持体1には透明な材料を使用し、非表示側の支持体1は不透明であっても着色していてもよく、その着色色調を表示色の一部として利用することも可能である。また、非表示側の支持体1に白色色調の材料を用いることにより、コントラスト比を高めることも

可能となる。

【0053】電極2は金属、ITO、SnO2、ZnO:Alなどの導電体薄膜からなり、スッパタリング法、真空蒸着法、CVD法、塗布法などにより形成する。表示側の電極2はITO、SnO2、ZnO:Alなどの透明な材料を使用し、非表示側は着色していてもよく、その着色色調を表示色の一部として利用することも可能である。電極2の少なくともどちらか一方は、マトリックス状にパターン化する。

【0054】スペーサー3は、対向電極間の周辺と内部 空間を区画する。この区画された空間に、本発明の電気 泳動性表示用表示ゲル4を充填する。

【0055】本発明の表示装置の他の実施態様を図2により説明する。

【0056】図2において、電極2を支持体1の全面に設ける。絶縁フィルム5は5~500µmの厚さを有し、そのフィルム面を表示面とする場合は、透明な絶縁フィルムを使用する。支持体面を表示面とする場合は、透明な支持体1と透明な電極2を使用し、絶縁フィルム5は不透明であっても着色していてもよく、その着色色調を表示色の一部として利用することも可能である。スペーサー3は、絶縁フィルム5と電極2間の周辺と内部空間を区画する。この区画された空間に、本発明の電気泳動性表示用表示ゲル4を充填する。

【0057】本発明の表示媒体のさらに他の実施態様を図3により説明する。図3において、支持体1と電気泳動性表示用表示ゲル4は図2と同様である。電極2はマトリックス状にパターン化された又はパターン化されていない共通電極である。表示層は、電気泳動性表示用表示ゲル4を加熱によりゾル化し、又は電気泳動性表示用表示ゲル4に比較的低沸点有機溶媒を加えて流動化して、得られる塗工液をワイヤーバーコート、ロールコート、ブレードコート、ディップコート、スプレーコート、スピンコート、又はグラビアコートなどの方法により共通電極2上に塗工・乾燥することからなる。

【0058】本発明の表示媒体のさらに他の実施態様を 図4により説明する。図4において、支持体1、電気泳 動性表示用表示ゲル4、及び電極2は図2と同様である。

【0059】オーバーコート層6は、保護層材料と場合によってはその材料を溶解、分散、懸濁又は乳化する媒体、硬化剤、触媒及び/又は助触媒を加えた保護層材料組成物を、表示層上にワイヤーパーコート、ロールコート、ブレードコート、ディップコート、スプレーコート、スピンコート、又はグラピアコートなどの塗布方法、又はスパッタリング及び化学的気相法などの気相方法により形成する。保護層材料として、パインダー材料と同様な材料、又はフェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、シ

リコーン樹脂、フラン樹脂、ケトン樹脂、キシレン樹 脂、熱効果性ポリイミド、スチリルピリジン系樹脂、シ アナート系熱硬化性樹脂、2-ヒドロキシエチルアクリ レート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-エ チルヘキシルアクリレート又は2ーヒドロキシエチルア クリロイルホスフェートらの単官能モノマー、1、3-ブタンジオールジアクリレート、1、4ーブタンジオー ルジアクリレート、1、6-ヘキサンジオールジアクリ レート、ジェチレングリコールジアクリレート、トリプ ロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリ コールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアク リレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチル グリコールジアクリレートなどの二官能性モノマー、ジ ペンタエリスリトール、ペンタエリスリトールトリアク リレート又はトリメチロールプロパントリアクリレート などの紫外線硬化又は電子線硬化性モノマーかポリエス テルアクリレート、エポキシアクリレート、ポリウレタ ンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリエー テルアクリレート、シリコンアクリレート、アルキッド アクリレート又はメラミンアクリレートなどの紫外線硬 化及び電子線硬化性オリゴマーからなる放射線硬化性樹 脂を使用する。

【0060】印刷層 7 は、表示粒子の塗工面を表示面 1 1 とする場合、オーバーコート層 6 上の表示部分を除く 少なくとも一部分に公知の方法により設けることができる。また、図 4 以外に、支持体面を表示面にする場合 は、印刷層 7 をオーバーコート層 6 の全面に設けることも可能である。オーバーコート層 6 の厚さは、表示ゲル 4 を保護する機能を有する範囲内で可能な限り薄いほうが望ましく、約0. $1\sim100~\mu$ m、より好ましくは 0. $3\sim30~\mu$ mである。

【0061】印刷保護層8はオーバーコート層6と同様な材料からなり、印刷層7上及びオーバーコート層6上に、オーバーコート層6や印刷層7と同様な材料と方法により設けることができる。

【0062】本発明の表示媒体のさらに他の実施態様を図5により説明する。図5において、支持体1、電極2、及び電気泳動表示用表示ゲル4は図2と同様である。図5(a)に示すように、第一保護層12はオーバーコート層6と同様な材料にて設け、その層上に透明な記録部14上に第二保護層13を設けて、表示面11とする。一方、非表示面15には、磁気記録部16と集積回路メモリー17上及びまけ、磁気記録部16と集積回路メモリー17上及び支持体1上に第三保護層18を設ける。また、図5(b)に示すように、透明な記録部14は格子状に設けることができる。形成される行×nと列ymの交差点(×n.ym)を読み出し専用の情報として固有化して、デジタル情報として利用することができる。

【0063】本発明の表示装置のさらに他の実施態様を図6により説明する。図6において、表示装置は、電極アレイ51、書き込み基板52、電極棒53、スイッチング回路54、電源回路55、送り機構56からなる。電極アレイ51として、例えば125μmピッチで1600個の電極棒を配列したアレイを使用することができる。画像形成は、画像信号に応じた電圧パルスをスイッチング回路54を介して電極棒53に供給しながら、表示媒体50をローラー送り機構56により移動させることによって行う。

【0064】本発明の表示装置のさらに他の実施態様を 図フにより説明する。図フにおいて、表示装置は、イオ ン銃アレイ61、コロナワイヤ62、放電フレーム6 3、制御電極64a, 64b、アパーチャー65、コロ ナイオン発生用高圧電源66、イオン流制御用電源6 7、送り機構68からなる。イオン銃アレイ61とし て、例えば125μmピッチで1600個のイオン銃を 配列したアレイを使用することができる。画像形成は、 例えばコロナワイヤ62に負電圧又は正電圧を印加し て、表示媒体60の全表面を白表示又は黒表示とした 後、コロナワイヤ62に正電圧又は負電圧を印加し、画 像信号に応じて制御電極64aに正電圧(黒表示)又は 負電圧(白表示)を印加しながら、表示媒体6.0をロー ラ一送り機構68により移動させることによって行う。 【0065】 [実施例] 次に、本発明を実施例に基づい てさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限 定されるものではない。

【0066】比較例1

(内部に空隙を有する白色粒子Aの調製) コートマイザ -MINI (フロイント産業(株)社製) のスクリュー フィーダーに100gの中空多孔質シリカ(B-6C、 鈴木油脂工業(株)社製)を導入し、コーティング液タ ンクに約100gのフルオロアルキル基を有する繰り返 し単位から構成されるポリマーのエマルジョン(ユニダ インTG-521、ダイキン工業(株)社製)を注入し た。二次凝集した多孔質シリカをスクリューフィーダー のせん断力で粉砕し、一次粒子を調製した。得られた多 **孔質シリカの一次粒子をジェットフィーダーに移し、分** 散層に約1.8g/minの速度で粒子をジェット気流 放出した。これと同時にタンク内のエマルジョンを定流 量ポンプに通し、特殊ノズルから分散層に 1.5g/m inの速度でエマルジョンの液滴を噴霧した。分散層で 衝突した粒子と液滴を、分散層と連続した約80℃の乾 燥層に供給し、乾燥し、サイクロンに複合粒子を回収し た。複合粒子を取出し、60℃で24時間減圧乾燥した 後、160℃で3分間熱処理し、分級して内部に空隙を 有する白色粒子(白色粒子A)を得た。

【0067】実施例1

[電気泳動表示用表示ゲルの調製] 100mLのドデシルベンゼンに5.0gのオレイン酸を溶解し、この溶液

に1. Ogのチタンブラック(TilackD超微粒子タイプ、赤穂化成社製、Ti表面処理品)を加え、約15分間超音波分散した後、ジルコニアビーズを用いて約30時間ビーズ分散した。10. Ogの架橋化スチレンーアクリル系共重合体の中空粒子(SX-866A、JSR社製)を加え、約30分間撹拌して、2色粒子分散体を調製した。この分散体に0. 3gのN-カルボベンジルオキシー-イソロイシルアミノオクタデカンを加え、8℃まで加熱し、溶解するまで撹拌した後、室温まで冷却して、電気泳動表示用表示ゲル(1)を得た。

【0068】 [電気泳動表示媒体の作製] 厚さ3mmの透明ガラス板の片側表面に、スパッタリング法によりITOからなる透明電極を設けた透明基板を二枚用意し、相互の電極面を対向配置し、ナイロンスペーサーにより約140μmの電極面間距離を有する内部空間を形成した。上記の電気泳動表示用表示ゲル(1)を約80℃まで加熱してゾル化し、約80℃のオーブン内で前加熱したガラス基板の内部空間に注入した後、室温まで冷却した。両基板周辺をエポキシ樹脂接着剤で封止して、約144μmの電極面間距離を有する電気泳動表示媒体

(1)を作製した。

【0069】実施例2

[電気泳動表示用表示ゲルの調整] 100mLのドデシルベンゼンに5.0gのオレイン酸を溶解し、この溶液に1.0gのチタンブラック(TilackD、赤穂化成社製、Ti表面処理品)を加え、約15分間超音波分散した。10.0gの白色粒子Aを加え、ジルコニアビーズを用いて約20時間ビーズ分散して、2色粒子分散体を調製した。この分散体に0.5gのN-ラウロイルークルタミン酸-α, γ-ジブチルアミドを加え、80℃まで加熱し、溶解するまで撹拌した後、室温まで冷却して、電気泳動表示用表示ゲル(2)を得た。

【0070】 [電気泳動表示媒体の作製] 上記の電気泳動表示用表示ゲル(2) を用いて実施例1と同様に、約210μmの面間距離を有する内部空間を形成し、電気泳動表示媒体(2) を作製した。

【0071】実施例3

[電気泳動表示用表示ゲルの調整] 90mLの1, 2-ジトルイルエチレン(SAS-296, 日本石油化学社製)に5.0gのヒドロキシ脂肪酸オリゴマー(アデカコールWS-100、旭電化工業社製)を溶解し、この溶液に1.0gのチタンブラック(TilackD超微粒子タイプ、赤穂化成社製、Ti表面処理品)を加え、約15分間超音波分散した。10.0gの架橋化スチレンーアクリル系共重合体の中空粒子(SX-866A: 一次粒子径0.3μmのスプレードライ品, JSR社製)を加え、ジルコニアビーズを用いて約30時間ビーズ分散して、2色粒子分散体を調製した。この分散体に1.5gのルベンジルオキシカルボニルー・バリルー・バリントオクタデシルアミドと10mLの4-シアノ-4-

ペンチルビフェニルを加え、80℃まで加熱し、溶解するまで撹拌した後、室温まで冷却して、電気泳動表示用表示ゲル(3)を得た。

【0072】 [電気泳動表示媒体の作製] 上記の電気泳動表示用表示ゲル(3) を用いて実施例1と同様に、約140μmの面間距離を有する内部空間を形成し、電気泳動表示媒体(3) を作製した。

【0073】実施例4

[電気泳動表示媒体の作製] 厚さ3 mmの透明ガラス板の片側表面に、スッパタリング法により I T O からなる透明電極を設けた透明基板を1枚と、絶縁フィルムとしてポリアクリレートフィルム(エンプレート、ユニチカ社製)を用意し、電極面とフィルム面を対向配置し、ナイロンスペーサーにより約140μmの電極面間距離を有する内部空間を形成した。この内部空間に実施例3と同様の電気泳動表示用表示ゲル(3)を注入し、基板と絶縁フィルムの周辺をエポキシ樹脂接着剤で封止して、電気泳動表示媒体(4)を作製した。

【0074】比較例2

[電気泳動表示用表示マイクロカプセル] ゼラチン水溶液とアラビアゴム水溶液を混合し、50℃まで昇温した後、水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを9に調整した。得られた水溶液に、実施例1で調製した2色粒子分散体を加え、撹拌して乳化した。さらに水酸化ナトリウム水溶液を加えて、pHを4まで徐々に下げ、分散液界面にゼラチン/アラビアゴムの濃厚液を析出させた。温度を下げて皮膜をゲル化し、グルタールアルデヒド水溶液を加えて硬化して、ゼラチンを壁材とするマイクロカプセルのスラリーを得た。カプセルの平均粒径が約80μmとなるように乳化条件を調整した。

【0075】 [電気泳動表示用表示マイクロカプセルを用いた電気泳動表示媒体] 80gの10%ポリビニルアルコール水溶液に、上記で調製した20gの電気泳動用表示マイクロカプセルを加えて分散液を調製した。この分散液(塗布液)を約1mmのギャップを有するアプリケーターを用いてITO膜付きポリカーボネート基板に塗布、乾燥して、電気泳動用表示粒子からなる塗工層を形成した。この一部を切り取り、塗布面とITO電極付きのガラス板の電極面とを密着させ、テープで固定して電気泳動表示媒体(ア)(塗工層厚さ:約140μm)を作製した。

【0076】実施例5

実施例1~4及び比較例1において作製した電気泳動表示媒体に、装置の電極を介して+500V又は-500Vの電圧を10秒間印加して電気泳動させた後、大塚電子社製Photal MCPD-1000を用いて45度照射-垂直受光により、380~800nmの波長領域で表示面の反射率を測定し、コントラスト比を求めた。その結果を表1に示す。

[0077]

【表 1】

例	白色 反射率 [%]	黑色 反射率 [%]	コントラスト比
実施例1	15.5	2.2	7.0
実施例2	23.5	3.1	7.6
実施例3	35.0	2.5	14.0
実施例4	35.0	2.8	12.5
比較例1	14.0	2.5	5.6

[0078]

【発明の効果】本発明によれば、前記構成を採用したの で、色調の異なる二粒子間の凝集による、混色の発生と コントラスト比の低下を防止して、コントラスト比の高 い、視認性に優れた、可逆的な表示が可能な電気泳動表 示用表示ゲル、及びそれらを利用した表示媒体、表示装 置及び表示体が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による表示装置の一例を示す断面図であ る。

【図2】本発明による表示装置の他の一例を示す断面図 である。

【図3】本発明による表示装置のさらに他の一例を示す 断面図である。

【図4】本発明による表示装置のさらに他の一例を示す 断面図である。

【図5】(a)は本発明による表示装置のさらに他の一 例を示す断面図である。(b)は(a)の上面透視図で ある。

【図6】書き込み装置の一例を示す断面図である。

【図7】書き込み装置の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

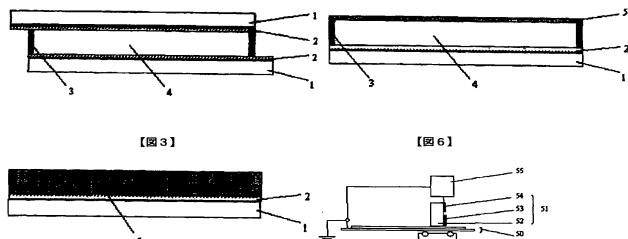
- 1 支持体
- 2 電極

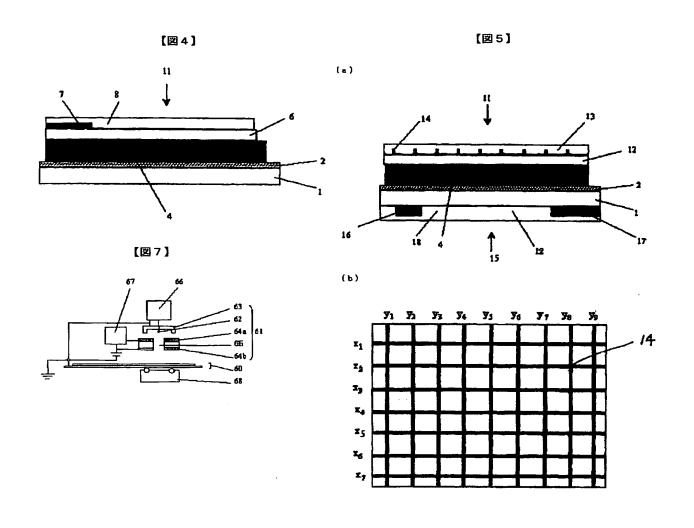
- 3 スペーサー
- 4 電気泳動表示用表示液ゲル
- 5 絶縁フィルム
- 6 保護層
- 印刷層
- 印刷保護層
- 表示面
- 12 第一保護層
- 13 第二保護層
- 14 透明な記録部
- 15 非表示面
- 16 磁気記録部
- 17 集積回路メモリー
- 18 第三保護層
- 50 表示媒体
- 51 電極アレイ
- 52 書き込み基板
- 53 電極棒
- 54 スイッチング回路
- 55 電源回路
- 56 送り機構
- 60 表示媒体
- 61 イオン銃アレイ
- 62 コロナワイヤ
- 63 放電フレーム
- 64a 制御電極
- 64b 制御電極
- 65 アパーチャー
- 66 コロナイオン発生用高圧電源
- 67 イオン流制御用電源
- 68 送り機構

【図1】



【図2】





フロントページの続き

F 夕一ム(参考) 4J002 AA011 AB011 AB021 AB051 BB021 BB021 BB081 BC041 BC051 BC071 BD101 BD151 BG011 BG041 BG051 BJ001 BL001 CC031 CK021 CL001 CP031 DA067 DA077 DE097 DE117 DE137 DE147 DE247 DE257 DJ017 EE056 EN036 EN096 EN116 EP026 EP036 ET016 EU136 FA101 FB107 FD090 FD200 FD310 GP00 GQ000 HA02

